



(19) RU (11) 2 136 069 (13) C1
(51) МПК⁶ H 01 F 1/057

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 98116369/02, 03.09.1998

(46) Дата публикации: 27.08.1999

(56) Ссылки: WO 97/17709 A1, 17.05.97. WO 92/02027 A1, 06.02.92. EP 0553527 A1, 04.08.93. EP 0753867 A1, 15.01.97. EP 0657899 A1, 14.06.95. EP 0680054 A1, 02.11.95. RU 2021640 C1, 15.04.94. RU 2048691 C1, 20.11.95.

(98) Адрес для переписки:
117485, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 29,
корп. 1, кв. 297, Савичу А.Н.

(71) Заявитель:
Савич Александр Николаевич,
Пискорский Вадим Петрович

(72) Изобретатель: Савич А.Н.,
Пискорский В.П.

(73) Патентообладатель:
Савич Александр Николаевич,
Пискорский Вадим Петрович

(54) МАГНИТНЫЙ МАТЕРИАЛ

(57) Реферат:

Магнитный материал для постоянных магнитов с повышенной температурной стабильностью системы Fe-B-Co-R, где R - редкоземельные элементы, имеет химический состав, соответствующий формуле

$(Nd_{1-x_1-x_2}Tb_{x_1}R_{x_2})_{14-17}(Fe_{1-y_1}Co_{y_1})_{75-80}B_{6-8}$,

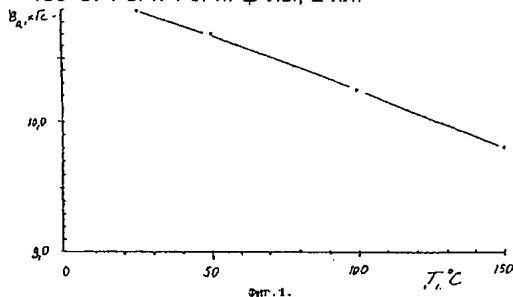
где R - по меньшей мере один элемент, выбранный из группы диспрозий (Dy), гольмий (Ho), эрбий (Er), тулий (Tm) $x_1 + x_2 - 0,1-0,99$, $x_1/x_2 \geq 0,10$, $y_1 - 0,2-0,5$. Магнитный материал дополнительно содержит также по меньшей мере один элемент, выбранный из группы алюминий (Al), галлий (Ga), титан (Ti), ниобий (Nb), молибден (Mo). Химический состав соответствует формуле

$(Nd_{1-x_1-x_2}Tb_{x_1}R_{x_2})_{14-17}(Fe_{1-y_1}Co_{y_1})_{75-80}T_{y_2}B_{6-8}$

6-8'

где T - по меньшей мере один элемент,

выбранный из группы алюминий (Al), галлий (Ga), титан (Ti), ниобий (Nb), молибден (Mo), $y_2 - 0,01-10$ ат. %. Технический результат: материал имеет температурный коэффициент индукции от + 0,05 до - 0,08%/°C в интервале температур от - 60 до + 150°C. 1 с. и 1 з. п. ф-лы, 2 ил.



BEST AVAILABLE COPY

RU 2 136 069 C1

RU 2 136 069 C1

Изобретение относится к области порошковой металлургии, в частности, к магнитным материалам для постоянных магнитов на основе соединений редкоземельных элементов с металлами группы железа.

Известные и широко распространенные в настоящее время магнитные материалы системы Nd-Fe-B, обладающие высокой магнитной энергией $(BH/2)_{\max}$, нашли широкое применение в электрических двигателях, генераторах, магнитных муфтах и т.д.

Основным недостатком магнитов Nd-Fe-B является значительная температурная зависимость намагниченности $(4\pi I)$, что приводит к величине температурного коэффициента магнитной индукции (ТКИ) $\sim -0,12\%/^{\circ}\text{C}$ в диапазоне 0 - 100 $^{\circ}\text{C}$. Кроме того, из-за низкой величины температуры Кюри $(T_c) \sim 300^{\circ}\text{C}$ эти магниты имеют низкую максимальную рабочую температуру (T_p) , обычно не превышающую $\sim 100^{\circ}\text{C}$.

Известно, что T_p может быть увеличена за счет увеличения T_c , поскольку для магнитов состава $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{B}$

$$T_c \sim 586 + 906x - 500x^2 \quad (1)$$

где T_c дано в градусах К [Herbst J.F., Yelon W.B. J. Appl. Phys., 1986, v. 60, N 12, p. 4224 - 4229]. Однако с увеличением содержания Co резко падает коэрцитивная сила по намагниченности (H_{ci}) , что связано с уменьшением эффективного поля анизотропии (H_A) основной магнитной фазы. Так при 20 $^{\circ}\text{C}$ для $\text{Nd}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ величина H_A 45 кЭ (вместо H_A 67 кЭ для $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) [Buschow K.H.J. Rep. Prog. Phys. 1991, v. 54, p. 1123 - 1213]. Для увеличения H_A (и, соответственно H_{ci}) в магниты, содержащие Co, вводят Dy либо Tb, увеличивающие H_A основной магнитной фазы.

Известен материал на основе Nd-Fe-B [Griev V., Fleck H. WO 97/17709, 17.05.1997], имеющий следующий состав: 27 - 33 мас.% редкоземельных металлов (РЗМ), где РЗМ - по крайней мере один элемент из группы Pr, Nd, Dy, Tb и содержащий остальные элементы в следующем соотношении, мас. %:

Кобальт - 0 - 6,0
Бор - 0,8 - 11,3
Ниобий - 0 - 2,0
Алюминий - 0 - 1,5
Галлий - 0 - 1,5
Медь - 0 - 1,0
Железо - Остальное

В частности на материале состава мас.%
 $\text{Nd}_{20}\text{Dy}_{10}\text{Co}_3\text{Fe}_{64,75}\text{Nb}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}\text{B}$

0,95

получены следующие магнитные характеристики: остаточная индукция B_r - 10,89 кГс; коэрцитивная сила по намагниченности $H_{ci} > 18,5$ кЭ; энергетическое произведение $(BH)_{\max}$ - 28,6 МГс \cdot Э (Т - 25 $^{\circ}\text{C}$). При этом ТКИ в области 25 - 100 $^{\circ}\text{C}$ равняется - 0,08%/ $^{\circ}\text{C}$, а в области 25 - 150 $^{\circ}\text{C}$ - - 0,085%/ $^{\circ}\text{C}$.

Известный материал обладает относительно высокими магнитными свойствами и коррозионной стойкостью. Зависимость остаточной индукции известного материала от температуры представлена на

фиг. 1.

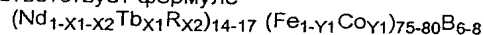
Основными недостатками прототипа являются:

Во-первых, в рамках указанного состава невозможно получить ТКИ $< [-0,8] \%/^{\circ}\text{C}$ (25 - 100 $^{\circ}\text{C}$). Это связано, в первую очередь, с малым содержанием Co (до 6 мас.%). Оставаясь в рамках простейшей модели двух антиферромагнитно обменно связанных подрешеток (подрешетка ТРЗМ и 3d-подрешетка), качественно это можно объяснить низкой температурой Кюри 3d-подрешетки (см. формулу (1)).

Во-вторых, зависимость намагниченности от температуры (в частности, B_r) является практически линейной функцией (см. фиг. 1). Это не позволяет в диапазоне рабочих температур (25 - 150 $^{\circ}\text{C}$) выбирать такую рабочую температуру магнита, где дифференциальный ТКИ является минимальными по абсолютной величине, нулевым, либо вообще меняет знак.

В основу изобретения положена задача создать магнитный материал с повышенной температурной стабильностью, то есть с пониженным (по абсолютной величине) температурным коэффициентом магнитной индукции и высокой рабочей температурой.

Поставленная задача решается тем, что магнитный материал, содержащий железо (Fe), кобальт (Co), бор (B), неодим (Nd), тербий (Tb), согласно изобретению, дополнительно содержит по меньшей мере один редкоземельный элемент, выбранный из группы диспрозий (Dy), гольмий (Ho), эрбий (Er), тулий (Tm), при этом химический состав соответствует формуле



где R - по меньшей мере один элемент, выбранный из группы диспрозий (Dy), гольмий (Ho), эрбий (Er), тулий (Tm),

при этом $x_1 + x_2 = 0,1 - 1,0$; $x_1/x_2 \geq 0,10$; $y_1 = 0,2 - 0,5$.

Выбор состава обусловлен следующим. Уменьшение величины $x_1 + x_2$ ниже 0,1 нецелесообразно, так как при этом даже при минимальном содержании Co ($y_1 = 0,2$) начинается резкое уменьшение величины H_{ci} , что приводит к значительным необратимым потерям намагниченности, особенно на магнитах с низкой рабочей точкой. Если $x_1/x_2 < 0,1$ также понижается величина H_{ci} особенно при большом содержании Co. В первую очередь это связано с тем, что в системе Tb-Co-B существует фаза $\text{Tb}_2\text{Co}_{14}\text{B}$, а для элементов R в системе R - Fe-Co-B существует предел растворимости Co, а фаза $\text{R}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ отсутствует. Кроме того, среди всех ТРЗМ Tb обладает наибольшим полем анизотропии. Элементы из группы R, в отличие от Tb, обладают выраженным максимумом на температурной зависимости намагниченности насыщения, поэтому их основная задача обеспечить заданное значение ТКИ в системе Nd-Tb-R-Fe-Co-B.

Если $y_1 > 0,5$, величина H_{ci} уменьшается крайне резко. Это связано как с ограниченным пределом растворимости Co, так и с образованием магнитомягких фаз Лавеса, типа $\text{Nd}(\text{Fe}, \text{Co})_2$.

Если $y_1 < 0,2$, то температурная стабильность свойств материала

Изобретение относится к области порошковой металлургии, в частности, к магнитным материалам для постоянных магнитов на основе соединений редкоземельных элементов с металлами группы железа.

Известные и широко распространенные в настоящее время магнитные материалы системы Nd-Fe-B, обладающие высокой магнитной энергией (BH/2)тах, нашли широкое применение в электрических двигателях, генераторах, магнитных муфтах и т.д.

Основным недостатком магнитов Nd-Fe-B является значительная температурная зависимость намагниченности (4πI), что приводит к величине температурного коэффициента магнитной индукции (ТКИ) ~ -0,12%/°C в диапазоне 0 - 100°C. Кроме того, из-за низкой величины температуры Кюри (Т_с) ~ 300°C эти магниты имеют низкую максимальную рабочую температуру (Т_р), обычно не превышающую ~ 100°C.

Известно, что Т_р может быть увеличена за счет увеличения Т_с, поскольку для магнитов состава Nd₂(Fe_{1-x}Co_x)B

$$T_c \sim 586 + 906x - 500x^2 \quad (1)$$

где Т_с дано в градусах К [Herbst J.F., Yelon W.B. J. Appl. Phys., 1986, v. 60, N 12, p. 4224 - 4229]. Однако с увеличением содержания Co резко падает коэрцитивная сила по намагниченности (H_{сi}), что связано с уменьшением эффективного поля анизотропии (H_А) основной магнитной фазы. Так при 20°C для Nd₂Co₁₄B величина H_А 45 кЭ (вместо H_А 67 кЭ для Nd₂Fe₁₄B) [Buschow K.H.J. Rep. Prog. Phys. 1991, v. 54, p. 1123 - 1213]. Для увеличения H_А (и, соответственно H_{сi}) в магниты, содержащие Co, вводят Dy либо Tb, увеличивающие H_А основной магнитной фазы.

Известен материал на основе Nd-Fe-B [Griev B., Fleck H. WO 97/17709, 17.05.1997], имеющий следующий состав: 27 - 33 мас.% редкоземельных металлов (РЗМ), где РЗМ - по крайней мере один элемент из группы Pr, Nd, Dy, Tb и содержащий остальные элементы в следующем соотношении, мас. %:

Кобальт - 0 - 6,0
Бор - 0,8 - 11,3
Ниобий - 0 - 2,0
Алюминий - 0 - 1,5
Галлий - 0 - 1,5
Медь - 0 - 1,0
Железо - Остальное

В частности на материале состава мас.%
Nd₂₀Dy₁₀Co₃Fe_{64,75}Nb_{0,8}Al_{0,2}Ga_{0,2}Cu_{0,1}B

0,95 получены следующие магнитные характеристики: остаточная индукция Br - 10,89 кГс; коэрцитивная сила по намагниченности H_{сi} > 18,5 кЭ; энергетическое произведение (BH)тах - 28,6 МГс • Э (Т - 25°C). При этом ТКИ в области 25 - 100°C равняется - 0,08%/°К, а в области 25 - 150°C - -0,085%/°К.

Известный материал обладает относительно высокими магнитными свойствами и коррозионной стойкостью. Зависимость остаточной индукции известного материала от температуры представлена на

фиг. 1.

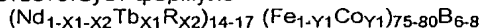
Основными недостатками прототипа являются:

Во-первых, в рамках указанного состава невозможно получить ТКИ < [-0,8] %/°C (25 - 100°C). Это связано, в первую очередь, с малым содержанием Co (до 6 мас.%). Оставаясь в рамках простейшей модели двух антиферромагнитно обменно связанных подрешеток (подрешетка ТРЗМ и 3d-подрешетка), качественно это можно объяснить низкой температурой Кюри 3d-подрешетки (см. формулу (1)).

Во-вторых, зависимость намагниченности от температуры (в частности, Br) является практически линейной функцией (см. фиг. 1). Это не позволяет в диапазоне рабочих температур (25 - 150°C) выбрать такую рабочую температуру магнита, где дифференциальный ТКИ является минимальными по абсолютной величине, нулевым, либо вообще меняет знак.

В основу изобретения положена задача создать магнитный материал с повышенной температурной стабильностью, то есть с пониженным (по абсолютной величине) температурным коэффициентом магнитной индукции и высокой рабочей температурой.

Поставленная задача решается тем, что магнитный материал, содержащий железо (Fe), кобальт (Co), бор (B), неодим (Nd), тербий (Tb), согласно изобретению, дополнительно содержит по меньшей мере один редкоземельный элемент, выбранный из группы диспрозий (Dy), гольмий (Ho), эрбий (Er), тулий (Tm), при этом химический состав соответствует формуле



где R - по меньшей мере один элемент, выбранный из группы диспрозий (Dy), гольмий (Ho), эрбий (Er), тулий (Tm), при этом $x_1 + x_2 = 0,1 - 1,0$; $x_1/x_2 \geq 0,10$; $y_1 = 0,2 - 0,5$.

Выбор состава обусловлен следующим. Уменьшение величины $x_1 + x_2$ ниже 0,1 нецелесообразно, так как при этом даже при минимальном содержании Co ($y_1 = 0,2$) начинается резкое уменьшение величины H_{сi}, что приводит к значительным необратимым потерям намагниченности, особенно на магнитах с низкой рабочей точкой. Если $x_1/x_2 < 0,1$ также понижается величина H_{сi} особенно при большом содержании Co. В первую очередь это связано с тем, что в системе Tb-Co-B существует фаза Tb₂Co₁₄B, а для элементов R в системе R - Fe-Co-B существует предел растворимости Co, а фаза R₂Co₁₄B отсутствует. Кроме того, среди всех ТРЗМ Tb обладает наибольшим полем анизотропии. Элементы из группы R, в отличие от Tb, обладают выраженным максимумом на температурной зависимости намагниченности насыщения, поэтому их основная задача обеспечить заданное значение ТКИ в системе Nd-Tb-R-Fe-Co-B.

Если $y_1 > 0,5$, величина H_{сi} уменьшается крайне резко. Это связано как с ограниченным пределом растворимости Co, так и с образованием магнитомягких фаз Лавеса, типа Nd(Fe, Co)₂.

Если $y_1 < 0,2$, то температурная стабильность свойств материала

уменьшается.

Магнитный материал, согласно изобретению, дополнительно содержит по меньшей мере один элемент, выбранный из группы алюминий (Al), галлий (Ga), титан (Ti), ниобий (Nb), молибден (Mo), при этом химический состав соответствует формуле $(Nd_{1-x1-x2}Tb_{x1}R_{x2})_{14-17}(Fe_{1-y1}D_{y1})_{75-80}T_{y2}B_{6-8}$.

где T - по меньшей мере один элемент, выбранный из группы алюминий (Al), галлий (Ga), титан (Ti), ниобий (Nb), молибден (Mo), $y_2 = 0,01 - 10$

Полностью механизм влияния указанных элементов на характеристики магнитов не установлен. Однако известно, что Al, Ga увеличивают смачиваемость между межзеренной фазой типа 2-14-1 и, кроме того, Al способствует распаду фазы Лавеса. Влияние Ti, Nb, Mo, по-видимому, связано с образованием микрочастиц, в том числе в пределах фазы 2-14-1, на которых происходит закрепление доменных стенок.

При $y_2 > 10$, в первую очередь уменьшается остаточная индукция B_r, так как эти элементы являются диамагнетиками.

Ниже приведены наиболее типичные примеры реализации предложенного магнитного материала.

Пример N 1. Сплав состава $(Nd_{0,8}Dy_{0,16}Tb_{0,04})_{16}(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{75,5}Al_{1,5}B_{7,5}$ выплавляли в вакуумно-индукционной печи в атмосфере аргона. Слиток дробили и измельчали в инертной атмосфере до крупности частиц 1 - 3 мкм. Порошок текстуровали в магнитном поле напряженностью 5-9 кЭ, прессовали при удельном давлении 0,1 - 4 т/см² и спекали в защитной атмосфере при температуре 1100 - 1150°C. Магнитный материал имел следующие свойства:

ТКИ - -0,07%/°C, зависимость 4πI от комнатной температуры (КТ) до 100°C линейная B_r - 10,0 кГс; H_{ci} - 12,7 кЭ.

Пример N2. Сплав $(Nd_{0,69}Dy_{0,25}Tb_{0,06})_{16}(Fe_{0,77}Co_{0,23})_{75,8}Al_{0,9}B_{7,29}$ выплавляли в вакуумно-индукционной печи в атмосфере аргона. Слиток дробили и измельчали в инертной атмосфере до крупности частиц 1-3 мкм. Порошок текстуровали в магнитном поле напряженностью 5-9 кЭ, прессовали при удельном давлении 0,1 - 4 т/см² и спекали в защитной атмосфере при температуре 1100 - 1150°C. Магнитный материал имел следующие свойства: ТКИ = -0,05%/°C, температурная зависимость 4πI линейная B_r = 8,5 кГс, H_{ci} = 16,8 кЭ.

Пример N 3. Сплав состава $(Nd_{0,48}Dy_{0,42}Tb_{0,10})_{16}(Fe_{0,65}Co_{0,35})_{76,2}Al_{0,36}B_{7,4}$ выплавляли в вакуумно-индукционной печи в атмосфере аргона. Слиток дробили и измельчали в инертной атмосфере до крупности частиц 1-3 мкм. Порошок

текстуровали в магнитном поле напряженностью 5-9 кЭ, прессовали при удельном давлении 0,1 - 4 т/см² и спекали в защитной атмосфере при температуре 1100 - 1150°C. Магнитный материал имел следующие свойства:

в интервале 29 - 45°C ТКИ = 0

в интервале 29 - 100°C ТКИ = -0,02%/°C

B_r = 6 кГс, H_{ci} = 11,3 кЭ

Влияние элемента T (на примере Al) на характер температурной зависимости намагниченности материала представлено на фиг. 2. Для наглядности на фиг. 2 показана температурная зависимость относительной намагниченности. В магнитном материале по примеру N 1 ТКИ - +0,002%/°C (22 - 100°C) и зависимость 4πI от температуры, начиная примерно с 35°C является монотонной. В магнитном материале по примеру N 2 (фиг. 2) ТКИ = +0,02%/°C (22 - 100°C), однако дифференциальный ТКИ 3 раза меняет знак в этой области температур. Магнитные параметры материалов, представленных на фиг. 2, следующие:

N1 B_r = 4,6 кГс, H_{ci} = 13,7 кЭ

N2 B_r = 4,5 кГс, H_{ci} = 14,2 кЭ

Таким образом, предложенный магнитный материал имеет высокую температурную стабильность магнитных свойств - температурный коэффициент магнитной индукции составляет +0,02 - -0,07%/°C в интервале от -60°C до +150°C, относительно высокое значение энергетического произведения (BH)_{max} = 10 - 30 МГс • Э и коррозионную стойкость.

Формула изобретения:

1. Магнитный материал, содержащий железо (Fe), кобальт (Co), бор (B), неодим (Nd), тербий (Tb), отличающийся тем, что он дополнительно содержит по меньшей мере один редкоземельный элемент, выбранный из группы диспрозий (Dy), гольмий (Ho), эрбий (Er), тулий (Tm), при этом химический состав соответствует формуле

$(Nd_{1-x1-x2}Tb_{x1}R_{x2})_{14-17}(Fe_{1-y1}Co_{y1})_{75-80}B_{6-8}$,

где R - по меньшей мере один элемент, выбранный из группы диспрозий (Dy), гольмий (Ho), эрбий (Er), тулий (Tm);

$x_1 + x_2 = 0,1 - 0,99$;

$x_1/x_2 \geq 0,10$;

$y_1 = 0,2 - 0,5$.

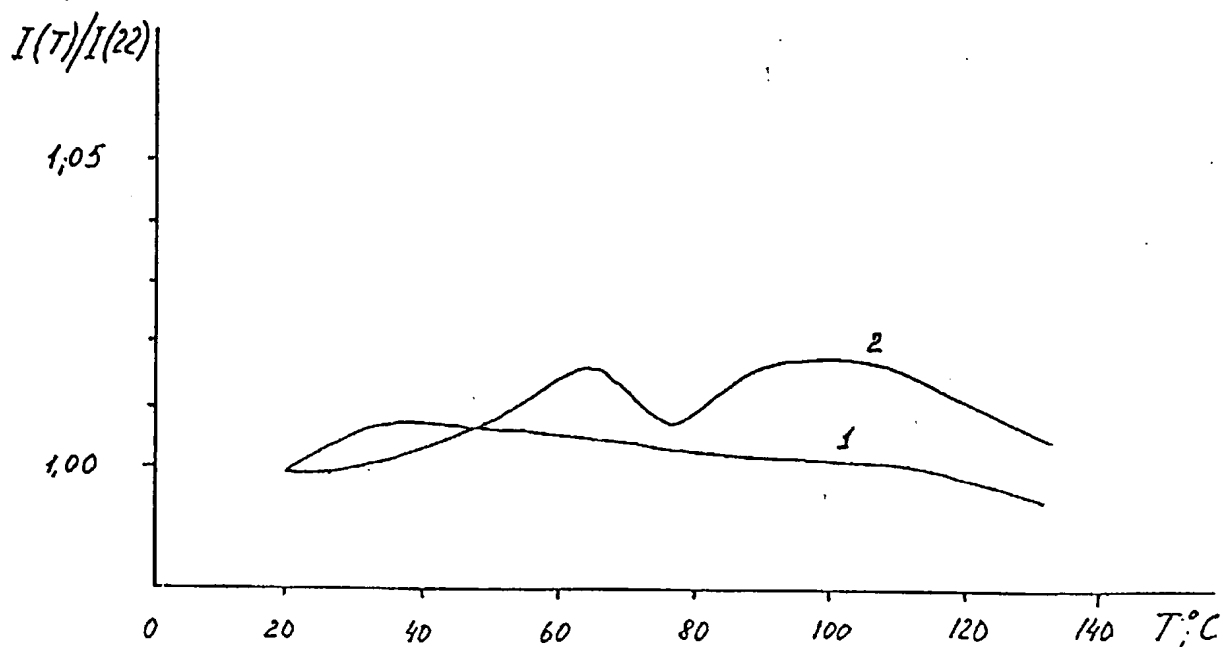
2. Магнитный материал по п.1, отличающийся тем, что он дополнительно содержит по меньшей мере один элемент, выбранный из группы алюминий (Al), галлий (Ga), титан (Ti), ниобий (Nb), молибден (Mo), при этом химический состав соответствует формуле

$(Nd_{1-x1-x2}Tb_{x1}R_{x2})_{14-17}(Fe_{1-y1}Co_{y1})_{75-80}T_{y2}B$

6-8,

где T - по меньшей мере один элемент, выбранный из группы алюминий (Al), галлий (Ga), титан (Ti), ниобий (Nb), молибден (Mo);

$y_2 = 0,01 - 10$ ат. %.



1- $(\text{Nd}_{0,45}\text{Dy}_{0,6}\text{Tb}_{0,15})_{16} (\text{Fe}_{0,65}\text{Co}_{0,35})_{76,5}\text{B}_{7,5}$

2- $(\text{Nd}_{0,25}\text{Dy}_{0,6}\text{Tb}_{0,15})_{15,2} (\text{Fe}_{0,65}\text{Co}_{0,35})_{78,7}\text{Al}_{5,0}\text{B}_{7,1}$

$I(T)$, $I(22)$ — намагниченность при температуре T
и при 22°C , соответственно

Фиг.2.

RU 2136069 C1

RU 2136069 C1

THIS PAGE BLANK (USPTO)